

## ⑪ 公開特許公報 (A)

昭63-26350

⑫ ⑤Int.Cl.<sup>4</sup>C 23 C 14/06  
// C 23 C 16/30

識別記号

庁内整理番号

8520-4K  
6554-4K

⑬公開 昭和63年(1988)2月3日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑭発明の名称 機械的かつ腐食的に応力がかかるエレメント用の硬質被覆物

⑮特願 昭61-295077

⑯出願 昭61(1986)12月12日

優先権主張

⑰1985年12月17日⑮東ドイツ(DD)⑯WPC23C/284407.5

⑰発明者 クリストイアン、ワイ  
スマンテル ドイツ民主共和国9083、カルルーマルクスーシュタット、  
ワルトシユトラーセ、5⑰発明者 ベルント、ラウ ドイツ民主共和国9072、カルルーマルクスーシュタット、  
デイミトロフシユトラーセ、38⑰出願人 テヒニシエ、ユニベル  
ジテート、カルルーマ  
ルクスーシュタット ドイツ民主共和国9010、カルルーマルクスーシュタット、  
シユトラーセ、デル、ナツイオネンボストシユリースファ  
ハ、964

⑰代理人 弁理士 佐藤 一雄 外2名

最終頁に続く

## 明細書

項に記載の硬質被覆物。

## 1. 発明の名称

機械的かつ腐食的に応力がかかるエレメン  
ト用の硬質被覆物3. TiNまたはAlの中間層が存在する、  
特許請求の範囲第1項または第2項に記載の硬質  
被覆物。

## 2. 特許請求の範囲

1. 炭素または窒化ホウ素をベースとする工  
具、軸受、切削工具チップなどの機械的かつ腐食  
的に応力がかかるエレメント用の硬質被覆物であ  
って、炭素または窒化ホウ素被覆物が対応の六方  
晶結晶相中の短距離規則度を有する原子の非晶質  
網目からなり、水素含量5原子%～50重量%お  
よび1原子%～85原子%の濃度範囲の金属およ  
び/またはホウ素および/またはケイ素および/  
または希ガスからなる追加成分を有することを特  
徴とする、硬質被覆物。

2. 基体材料が、超硬合金、高速度鋼、アル  
ミニウム、ケイ素、銅、黄銅、青銅、亜鉛、セラ  
ミックスまたは岩塩である、特許請求の範囲第1

4. 被覆物が、イオンエネルギー50eV～  
10000eVを使用するイオン助長技術によっ  
て蒸着される、特許請求の範囲第1項～第3項の  
いずれか1項に記載の硬質被覆物。5. 配合成分が皮膜中に分子および/または  
クラスターとして存在している、特許請求の範囲  
第1項～第4項のいずれか1項に記載の硬質被覆  
物。6. 被覆物の成分の濃度が、厚さの全範囲に  
わたって連続的または不連続的に変化するこ  
ができる、特許請求の範囲第1項～第5項のいずれ  
か1項に記載の硬質被覆物。7. 被覆物の全厚が、0.01μm～20  
μmである、特許請求の範囲第1項～第6項のい  
ずれか1項に記載の硬質被覆物。

8. 被覆物の硬さが、10GPaと60

GPaとの間で選択できる、特許請求の範囲第1項～第7項のいずれか1項に記載の硬質被覆物。

### 3. 発明の詳細な説明

#### 〔発明の技術分野〕

本発明は、随意に選択された基体材料への強い接着性、高い硬さおよび高い耐摩耗性および耐食性を有する被覆物に関する。これらの皮膜は、有効寿命を長くし、かつ被覆エレメント(elements)の機能性を改善する。このようなエレメントは、例えば工具、切削インサート、軸受または腐食応力がかかるエレメントである。

更に他の応用としては、電子工学および光学の分野で期待され、かつ装飾目的でも期待されるであろう。

#### 〔発明の背景〕

機械的かつ腐食的に応力がかかるエレメント用の硬質被覆物は、多くの場合、イオン助長技術 (ion-assisted techniques) によって蒸着されるであろう。異なる種類のこのような蒸着技術が、

— 3 —

更に、ホウ素／窒素 (B/N) をベースとする硬質被覆物は、既知である (DD-WP第156717号明細書)。特に金属基体に対するこのような被覆物の接着性は、多くの場合、不十分であり、中間層によって改善されなければならない。記載の膜厚範囲において (0.2~2 μm) 摩耗減少効果は、摩耗プロセス時に常用荷重の小さい値の場合にのみ得ることができた。

すべての前記硬質被覆物は、例えば耐摩耗または耐食性として特殊な応用分野でのみ高効率を示すだけである。

#### 〔発明の概要〕

本発明の目的は、既知のテクノロジーによって製造され、広い応用分野で使用でき、機械的機能および／または腐食減少機能を有し、かつ随意に選択された基体材料上に蒸着できる (蒸着プロセス時に外部基体加熱なしに) 硬質被覆物を得ることにある。

本発明の目的は、高い硬さに加えて最大接着性および良好な腐食安定性、摩耗安定性および温度

既知である。どの方法が最も有効なものであるかは、解決すべき特殊な技術的または科学的問題に依存する。

特許DD-WP第155826号明細書にはダイヤモンド様炭素、金属成分および炭化物、窒化物、ホウ化物からなる硬質被覆物が記載されている。炭化物などの合成のためには、発生の高エネルギーまたは高温が必要である。通常、イオン助長技術の場合には、同様の条件が選択されなければならない。それ故、熱的に敏感なエレメントは高い技術費用でのみ被覆できるか、このようなエレメントの被覆は不可能であろう。例えば、300°Cよりも高く、かつ炭化クロム相の場合には1000°Cよりも高い (K. ベビローグア等、Kristall und Technik 15 (1980) 1205)

特許DE-OS第3246361号明細書には炭素金属マトリックスからなる優秀な滑性を有する層が記載されているであろう。しかしながら、良好な滑性を有するこの種の皮膜は、耐食性、耐摩耗性の要件を満たさないであろう。

— 4 —

安定性も示す炭素 (C) およびホウ素／窒素 (B/N) をベースとする硬質被覆物を製造することにある。

本発明によれば、この問題点は、六方晶結晶相の短距離規則度と同様な短距離規則度を有する非晶質網目からなり、5原子%~50原子%の濃度を有する水素および1原子%~85原子%の濃度範囲の金属および／またはホウ素および／またはケイ素および／または希ガスからなる成分も含有するI-C (I-C) またはI-ホウ素／窒素 (I-B/N) 被覆物によって解決されるであろう。

特に、水素に関して六方晶結晶相の原子短距離規則度と同様の原子短距離規則度は、それぞれ他の既知の構造または組成物では到達できない機械的性質を生ずることが示された。前記成分を配合することによって、被覆物の性質は、改善され、かつ特殊な応用分野にフィットするであろう。

これらの硬質被覆物は、随意に選択された基体材料、例えば超硬合金、高速度鋼、アルミニウム、

— 5 —

—282—

— 6 —

ケイ素、銅、黄銅および青銅、亜鉛、セラミックスまたは岩塩上に蒸着できる。特に銅、黄銅および青銅に対する硬質被覆物の接着を保証するためには、TiNまたはAlの中间層が使用できる。好ましくは、硬質被覆物は、イオンエネルギー50~10000eVで作動するイオン助長蒸着技術によって蒸着されるであろう。配合成分は、皮膜中に分子および/またはクラスターとして存在する。膜厚は、0.01μm~20μmである。

被覆物の成分の濃度は、基体表面に垂直に連続的または不連続的に変化できる。

前記硬質被覆物の硬さ(10GPa~60GPaで選択すべき)は、その構造、基体材料および適用目的と関連する。

TiCをベースとする被覆物の場合には、フィットは、非晶質網目構造の架橋強度の変化によって本質上実現されるであろう。配合された水素は、非晶質炭素網目中の自由結合(free bonds)を飽和し、この構造を安定化する。同様に、ホウ素-窒素網目中の介在物は、Ti-B/N皮膜中の内部

応力を減少させ、それ故、基体に対するより強い接着が到達されるであろう。金属、金属窒化物および/または金属炭化物からなるこれらのTi-B/N被覆物の成分は、六方晶系窒化ホウ素の発生用の触媒としても既知である。

#### 例

本発明を3例によって更に詳細に説明する。第一例においては、硬質被覆物を超硬合金基体上に蒸着した(基体材料のピッカース硬さVH 0.0416GPa、荷重L=0.04N)。イオンエネルギー10000eVで作動しあつ炭素含有物質としてベンゼンを使用して、蒸着をイオン助長技術によって冷基体上に行った。厚さ5μmを有する硬質被覆物は、炭素60原子%、クロム20原子%および水素20原子%からなっていた。金属成分としてクロムを使用して、非常に高い耐食性が追加的に得られるであろう。クロム/炭素被覆物は、不動態化の大きい傾向および不動状態での高い安定性を示す。

蒸着物の化学組成に応じて、Cr/Cの腐食挙

- 7 -

動は、クロムの腐食挙動およびTi-炭素の化学的安定性からなる。

被覆物の接着エネルギーは $2.5 \times 10^{-2}$  N/cm、密度は3.0g/cm<sup>3</sup>である。層は、摩擦係数 $\mu$ 0.15およびピッカース硬さVH 0.0425GPaを有する。

第二例において、腐食保護および摩耗保護用の硬質被覆物を蒸着前に脱グリースした青銅基体上に蒸着した。皮膜は、後述の性状を有する。青銅基体上には、クリプトン約1原子%を含有する高接着性を有するアルミニウム皮膜(厚さ100nm)がある。このアルミニウム中間層の後にアルミニウム濃度の線勾配を有する領域を施す。この領域の終りにおいて、炭素60原子%、アルミニウム30原子%および水素10原子%の組成が生ずるであろう。これらの濃度は、全層厚1μmまで一定のままである。厚さ範囲1.0μm~1.2μmにおいて、アルミニウム濃度は、最小5原子%まで線状に減少するであろう。全膜厚4μmまで、水素20原子%およびアルミニウム5

- 8 -

原子%を含有する炭素からなる。

この被覆物は、硬さVH 0.04 20GPaを示し、純Ti-炭素蒸着物と反対に機械的応力においても高い接着性を有する(1GPaの圧力下で耐摩耗試験を行った)。摩擦係数は、0.1である。腐食試験から、電気化学系列での貴金属のポテンシャルに対応する残余ポテンシャルの値を測定した。

第三例において、硬質被覆物をTiV層で既に被覆した切削工具チップ上に蒸着する。

イオンエネルギー2KeVで作動してNH<sub>3</sub> 60原子%およびアルゴン40原子%からなるガス混合物でのホウ素およびチタンの別個の蒸発によって、ホウ素8.5原子%、チタン5原子%、水素5原子%および窒素5原子%からなる硬質被覆物を蒸着した。この層は、1100°Cまで高温安定性を示し、ピッカース硬さVH 0.1 25GPaおよび密度2.3g/cm<sup>3</sup>を有する。接着エネルギー $3.0 \times 10^{-2}$  N/cmが求められた。電気抵抗

- 9 -

-283-

- 10 -

率は、10<sub>11</sub> Ω・cmである。

前記硬質被覆物の構造および化学組成を電子顕微鏡検査法および回析により、電子線励起で作動する分析法により、そして水素含量を測定する核反応法により明らかにした。

出願人代理人 佐藤一雄

- 11 -

第1頁の続き

⑦発明者	クラウス、ベウイログ ア	ドイツ民主共和国9051、カルルーマルクスーシュタット、 アルフレートーノイベルトーシュトラーセ、32
⑦発明者	ディートマール、ロート	ドイツ民主共和国9274、ユーステンプラント、アム、ハン グ、23エー
⑦発明者	ベルント、ローター	ドイツ民主共和国9051、カルルーマルクスーシュタット、 アム、ハルトウアルト、14

[54] HARD COATINGS FOR MECHANICALLY AND CORROSIVELY STRESSED ELEMENTS

[75] Inventors: Christian Weissmantel; Bernd Rau; Klaus Bewilogua, all of Karl-Marx-Stadt; Dietmar Roth, Wuestenbrand; Bernd Rother, Karl-Marx-Stadt, all of German Democratic Rep.

[73] Assignee: Technische Hochschule Karl-Marx-Stadt, German Democratic Rep.

[21] Appl. No.: 915,848

[22] Filed: Oct. 6, 1986

[30] Foreign Application Priority Data

Dec. 17, 1985 [DD] German Democratic Rep. .... 2844075

[51] Int. Cl. 4 ..... B32B 7/02; B32B 15/18

[52] U.S. Cl. ..... 428/698; 428/699; 428/446; 428/472

[58] Field of Search ..... 428/698, 699, 446, 472; 427/47

[56] References Cited

U.S. PATENT DOCUMENTS

4,522,844 6/1985 Khanna et al. .... 427/47 X  
4,594,294 6/1986 Eichen et al. .... 428/698 X  
4,643,951 2/1987 Keem et al. .... 428/698 X  
4,645,715 2/1987 Ovshinsky et al. .... 428/698 X

Primary Examiner—Nancy A. B. Swisher  
Attorney, Agent, or Firm—Jordan and Hamburg

[57] ABSTRACT

Hard coatings for mechanically and corrosively stressed elements are applicable to arbitrarily chosen substrate materials. The mentioned elements can be tools, cutting inserts or bearings. Further, applications are possible in electronics and optics and also for decorative purposes. Hard coatings on the basis of carbon and boron nitride, produced by known techniques, are obtained which can be used in a wide field of application, exhibiting, besides a high hardness, maximum adhesion and good protection against wear and corrosion at high temperatures. The C and B/N coatings consist of amorphous network structures with short range orders similar to that of the hexagonal crystalline phases of carbon and boron nitride, have hydrogen concentrations between 5 atom-% and 50 atom-% and additional components consisting of metals and/or boron and/or silicon and/or noble gases in the concentration range between 1 atom-% and 85 atom-%.

16 Claims, No Drawings